

8. Die chemische Bindung

8.1. historische Entwicklung

Die grundlegenden Arbeiten zur modernen Theorie der chemischen Bindung wurden von Gilbert N. Lewis 1916 geleistet („The Atom and the Molecule“).

Das Zustandekommen chemischer Bindungen wurde durch die Bildung gemeinsamer Orbitale erklärt:

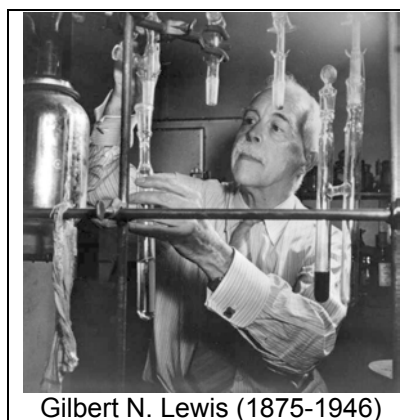
Eine **kovalente Bindung** wird demnach durch ein Elektronenpaar gebildet, das beiden Bindungspartnern gemeinsam ist.

Ionen werden durch Elektronentransfer gebildet.

In manchen Fällen werden die gemeinsamen Elektronen einer Bindung nur von einem der Bindungspartner geliefert, dies wird als **koordinative Bindung** bezeichnet. Solche Bindungen führen oft zur Bildung von Komplexionen, dies sind Moleküle die als ganzes geladen sind z.B. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Mit Hilfe der Theorien von Lewis, die von Langmuir ergänzt wurden, können einfach-doppel- und dreifach-Bindungen dargestellt werden.

Lewis entwickelte 1923 die Elektronenpaar-Theorie von Säure-Base Reaktionen. Als Lewis-Säure gilt ein Elektronenpaar-Akzeptor, als Lewis-Base ein Elektronenpaar-Donor (wie z.B. NH_3).

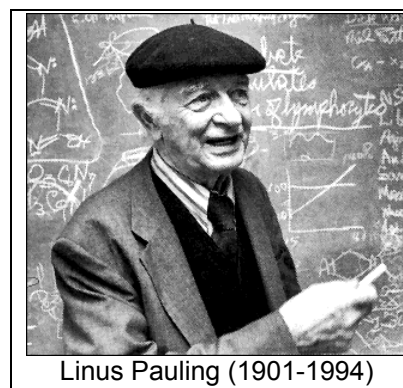


Gilbert N. Lewis (1875-1946)

1927 gelang die erste quantenmechanische Beschreibung des Wasserstoff-Moleküls. Die Arbeiten von Heitler und London (auch 1927) beschäftigten sich mit den Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen neutralen Atomen die homöopolar verbunden sind. Ihnen gelang damit die Anwendung quantenmechanischer Formulierungen auf eine chemische Fragestellung.

Linus Pauling, baute auf diesen Arbeiten auf und erweiterte die Theorie der chemischen Bindung, unter anderem mit Hilfe der Ergebnisse seiner röntgenkristallographischen Untersuchungen.

In den 5 Pauling-Regeln sind diese Erkenntnisse für Ionenkristalle zusammengefaßt. Ihre Einhaltung führt zur Minimierung der potentiellen Energie und damit zu einem Maximum der Gitterenergie. Die Kationen sollen von möglichst vielen Anionen umgeben sein und umgekehrt. Welche Kationen und Anionen „zueinander passen“ hängt von deren Ionenradien und Koordinationszahl ab.



Linus Pauling (1901-1994)

1932 führte Pauling das Konzept der **Elektronegativität** ein (siehe 07, Periodensystem) Auf Pauling gehen auch die Begriffe der **Resonanz** und **Hybridisierung** zurück, welche die Deutung der Geometrie von Molekülen ermöglichten z.B. beim Kohlenstoff und dessen vielfältigem Bindungsverhalten.

8.1.1. Lewisstrukturen

Lewis entwickelte eine einfache, aber gut zu handhabende Methode zur Beschreibung der Anordnung der Valenzelektronen in Molekülen. Die Zahl der **Valenzelektronen** wird durch Punkte (oder Punkte und Kreuze) dargestellt, der Atomkern wird durch das Elementsymbol angedeutet. Ein Grundsatz dieser Theorie besteht in der paarweisen

Anordnung der Elektronen in einem Molekül; die Gegenwart eines einzelnen (ungepaarten) Elektrons zeigt an, dass die betrachtete Verbindung ein **Radikal** ist.

- Im kovalenten Molekülverband besitzen die an einer Bindung beteiligten Atome gemeinsame Elektronen.
- In ionischen Verbindungen werden zur Bildung der Ionen ein oder mehrere Elektronen zwischen den Atomen übertragen.

Die folgende Struktur zeigt die Lewisstruktur für H₂O mit Punktpaaren für die O-H-Bindungen.



Meist wird die Darstellungsweise mit Linien gewählt, wobei Paare von Elektronen, einfache kovalente Bindungen repräsentieren. Paare von Valenzelektronen, die nicht zur Bindungsbildung beitragen, sind freie Elektronenpaare.

Die Lewisstruktur für N₂ zeigt, dass die N-N-Bindung eine *Dreifachbindung* ist und aus drei Elektronenpaaren besteht. Jedes N-Atom besitzt ein einsames Elektronenpaar. Die Lewisstruktur für O₂ zeigt eine Doppelbindung, jedes O-Atom besitzt zwei einsame Elektronenpaare.



Lewisstrukturen beschreiben die Bindungsordnung eines Moleküls und die Zahl der einsamen Elektronenpaare.

8.2. Valenzbindungs- und Molekülorbital-Theorie:

Da für komplexer Moleküle die Schrödingergleichung nicht exakt gelöst werden kann wurden Näherungsverfahren entwickelt, die das Verhalten von Elektronen in Molekülen beschreiben. Die Valenzbindungstheorie von Heitler und Pauling (1927) und die Molekülorbitaltheorie von Hund und Mulliken sind die zwei solche Verfahren:

❖ Die **Valenzbindungstheorie (VB)**:

Nach diesem Modell entsteht eine *Valenzbindung* zwischen zwei Atomen dadurch, dass jedes der Atome ein Elektron für eine Bindung zur Verfügung stellt. Diese beiden Elektronen bilden ein Elektronenpaar in einem *bindenden Molekülorbital*. Die beiden Atome im Molekül haben nun Anteil an beiden Elektronen, also am „eigenen“ Elektron und am Elektron „des Partners“. Der energetische Vorteil, der dadurch für die beiden Atome entsteht, ist die Triebkraft für die Bildung von Molekülen.

Wenn man in einer ersten Näherung für das Wasserstoffmolekül H₂ nur die beiden beteiligten s-Orbitale und deren Wellenfunktionen kombiniert, so ergeben sich Werte für die Bindungsenergie und Kernabstände die bei weitem nicht der Realität entsprechen.

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)}$$

A,B: Atom „A“ bzw. Atom „B“
1,2: die jeweiligen Elektronen

Resultate die wesentlich besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen bekommt man, wenn zusätzlich Ausdrücke für den möglichen Austausch der Elektronen, die Abschirmung durch ein anderes Elektron eingeführt werden.

Mit Hilfe sehr komplexer Algorithmen, die jede Menge Korrekturterme enthalten, können inzwischen auch sehr große Strukturen wie z.B. Proteine untersucht werden (**molecular modelling**)

- ❖ Die **Molekülorbitaltheorie (MO)** weist die Elektronen verschiedenen Molekülorbitalen zu, die durch die Überlappung (Wechselwirkung) von Atomorbitalen entstanden sind. Bei dieser Linear kombination von Wellenfunktionen gibt es verschiedene mögliche Ergebnisse, welche wiederum die Eigenschaften der Molekülorbitale bestimmen. So gibt es bindende und anti-bindende Molekülorbitale. Man kann sich das auch als Interferenz vorstellen bei die beteiligten Wellenfunktionen sich gegenseitig auslöschen können oder nicht.

Obwohl Ähnlichkeiten zwischen der VB- und der MO-Tbeorie bestehen, werden bestimmte Situationen besser mit der einen oder der anderen Theorie beschrieben.

8.2.1. Kovalenter Bindungsabstand, kovalenter Radius und van-der-Waals-Radius

Die Länge einer kovalenten Bindung (Bindungsabstand) d wird experimentell durch Mikrowellenspektroskopie oder Beugungsmethoden (Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenbeugung) bestimmt. Man definiert den kovalenten Radius, r_{kov} eines Atoms:

r_{kov} eines Atoms entspricht der halben Bindungslänge einer kovalenten homonuklearen Einfachbindung (z.B. $\frac{1}{2}$ Bindungslänge S-S)

Für den Schwefel kann z.B. anhand der Röntgenbeugung an den verschiedenen allotropen Formen der mittlere Bindungsabstand einer S-S Bindung ermittelt werden Sowohl in der α - als auch der β -Form des Schwefels (or-thorhombischer bzw. monokliner Schwefel) kristallisieren die S_8 -Moleküle in einer regelmäßigen Stapelfolge; bei der α -Form handelt es sich um eine dichtere Packung ($\rho = 2,07 \text{ g/cm}^3$) als bei der β -Form ($\rho = 1,94 \text{ g/cm}^3$).

Am Beispiel des Schwefels kann auch das Phänomen der **van-der-Waals-Kräfte** erklärt werden. Sie wirken zwischen benachbarten S_8 -Molekülen und der Radius dieser Wechselwirkung (r_v) ist definiert als die Hälfte des kürzesten Abstands zwischen zwei Schwefelatomen unterschiedlicher S_8 -Ringe.

Der van-der-Waals-Radius, r_v eines Atoms entspricht der Hälfte des kürzesten möglichen Abstands zwischen zwei nicht miteinander verbundenen Atomen.

Die van der Waal'sche Wechselwirkung kann man sich ev. als eine Art „Synchronschwimmen“ benachbarter Elektronenwolken vorstellen. Dass es sich um eine schwache Bindung handelt, erkennt man an der Tatsache, dass S_8 unter Erhalt der Ringstruktur und bei geringer Energieaufnahme verdampft.

Der van-der-Waals-Radius eines Elements ist größer als sein kovalenter Radius. Für Metalle gilt der Radius für ein 12-fach koordiniertes Atom im Metallgitter bzw. der Ionenradius:

[pm]	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S
r_{Metall}			191	112							191	160	143			
r_{Ion}			76	27							102	72	54			
r_v	120	99			208	185	154	140	135	160				210	190	185
r_{kov}	37	-			88	77	75	73	71	-			130	118	110	103

Zu den van-der-Waals-Kräften gehören auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die induzierte Dipol-Wechselwirkungen (Dispersion).

8.2.2. homonukleare zweiatomige Moleküle

Eine homonukleare kovalente Bindung wird zwischen zwei Atomen des gleichen Elements gebildet, z.B. H-H / H₂, oder O=O im O₂, oder die O-O-Bindung im H₂O₂.

Ein Beispiel eines homonuklearen dreiatomigen Moleküls ist O₃ (Ozon), Beispiele für größere homonukleare Moleküle sind P₄, S₈ und C₆₀.

8.2.2.1. Die Valenzbindungs-(VB-)Theorie am Beispiel von H₂ und O₂

Die Valenzbindungs-Theorie beschreibt die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen, wenn sie zur Bildung eines Moleküls zusammengebracht werden.

Bei der Bildung von H₂ aus zwei Wasserstoff-Atomen mit den Atomkernen H_A und H_B und den Elektronen 1 und 2 sind die beiden Atome zunächst so weit voneinander entfernt, dass keine Wechselwirkung zwischen ihnen stattfindet. Elektron 1 befindet sich ausschließlich bei H_A und Elektron 2 nur bei H_B. Dieser Zustand wird durch die Wellenfunktion Ψ_1 beschrieben.

Bei einer Annäherung der beiden H-Atome lassen sich sowohl die Atomkerne als auch die Elektronen nicht mehr voneinander unterscheiden. Elektron 2 könnte sich also genau so gut bei H_A befinden und Elektron 1 bei H_B.

Diesen Zustand beschreibt mit der Wellenfunktion Ψ_2 .

Mit Hilfe einer Linearkombination der Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 kann das H₂-Molekül beschrieben werden. Die Gleichung enthält den Normalisierungsfaktor, „N“ er garantiert, dass mathematisch das Elektron nicht verschwindet, sondern die Wahrscheinlichkeit ein Elektron in diesem Volumen zu finden gleich 1 ist.

$\Psi_{\text{kov}} = \Psi_+ = N(\Psi_1 + \Psi_2)$ für gepaarte Elektronen mit anti-parallelem Spin

analog gilt für Elektronen mit parallelem Spin:

$\Psi_- = N(\Psi_1 - \Psi_2)$

Berechnet man die Energien, die mit diesen Zuständen verbunden sind, als Funktion des Kernabstands von H_A zu H_B, dann repräsentiert Ψ_- einen Zustand der Abstoßung (hohe Energie) aber für Ψ_+ erreicht die Energiekurve ein Minimum bei einem Kernabstand, d , von 87pm. Dieser Wert entspricht einer H-H-Dissoziationsenergie, ΔU , von 303kJ/mol. Diese Berechnungen sind nahe genug an den experimentellen Werten für $d=74$ pm und $\Delta U=458$ kJ/mol. Der Ausdruck für Ψ_{kov} lässt sich wesentlich verbessern, wenn man weitere Wellenfunktionen, die das Verhalten der Elektronen beschreiben hinzufügt:

- ❖ Jedes Elektron schirmt das andere zu einem gewissen Grad von der Kernladung ab.
- ❖ Beide Elektronen (1 und 2) können sich gleichzeitig bei einem der beiden Atomkerne befinden, die Bildung eines Ionenpaares H_A⁺/H_B⁻ oder H_A⁻/H_B⁺ ist erlaubt.

Die Ionenpaarbildung ist hier ein Ansatz für genauere Berechnungen hat aber bei den Überlegungen zu **Resonanzstrukturen** auch eine praktische Bedeutung. Eine Resonanzstruktur ist nicht unabhängig beständig, sondern stellt nur eine extreme Bindungssituation dar. Anhand solcher Resonanzstrukturen, lassen sich viele Reaktionen, vor allem in der organischen Chemie erklären.

Zur Bildung des O₂-Moleküls werden zwei Sauerstoffatome mit der Elektronenkonfiguration im Grundzustand, 1s²2s²2p⁴, kombiniert. Jedes O-Atom besitzt zwei ungepaarte Elektronen, so dass die VB-Theorie die Bildung einer Doppelbindung O=O vorhersagt. Die VB-Theorie setzt voraus, dass Elektronen wenn möglich gepaart

werden, O₂ sollte daher diamagnetisch sein und aus einem Magnetfeld herausgedrängt werden, weil das von außen angelegte Magnetfeld ein entgegengesetzt gerichtetes im Sauerstoffmolekül induziert. Der Paramagnetismus des O₂ ist durch die VB-Theorie nicht erklärbar (siehe 8.2.3.2.). In der Molekülorbital-Theorie wird O₂ als Diradikal beschrieben, und erklärt damit den Paramagnetismus.

8.2.2.2. Die Oktettregel

Für die Elemente der 2. Periode gilt die vereinfachende Regel, dass sie in stabilen Verbindungen von 8 Elektronen umgeben sind, was formal einer ns² np⁶ Besetzung entspricht. Für Elemente ab der 3. Periode wird sie zur 18-Elektronenregel, weil die d-Orbitale berücksichtigt werden müssen.

8.2.3. Die Molekülorbital-Theorie

In der Molekülorbital-Theorie befinden sich die Atomkerne eines vorgegebenen Moleküls zunächst im Gleichgewichtsabstand, dann werden die Molekülorbitale berechnet und mit einzelnen Elektronen aufgefüllt. Jedes MO entsteht durch die Wechselwirkung zwischen Atomorbitalen innerhalb des Moleküls erstrecken sich aber über das gesamte Molekül. Die Bildung von Molekülorbitalen ist möglich wenn:

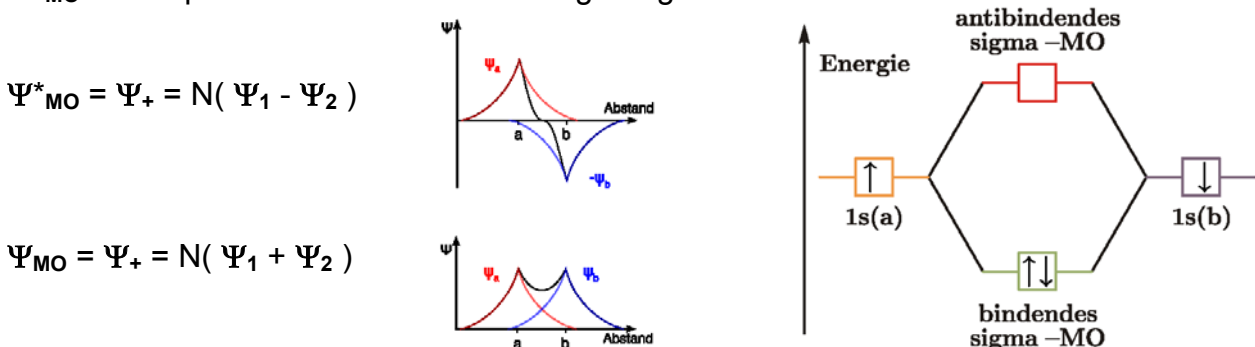
- ❖ die *Symmetrien* der Atomorbitale miteinander kompatibel sind;
- ❖ die *Überlappung* zwischen den zwei Atomorbitalen groß genug ist;
- ❖ die Orbitale ähnliche Energien aufweisen.

Eine Grundregel der MO-Theorie besteht darin, dass die Zahl der MOs, die gebildet werden können, gleich der Zahl der Atomorbitale der beteiligten Atome ist.

Jedes Molekülorbital besitzt eine bestimmte Energie und die Elektronen werden nach dem Aufbauprinzip, beginnend mit dem energieärmsten MO, in die Molekülorbitale aufgefüllt, um die Elektronenkonfiguration des Grundzustands des Moleküls zu erhalten. Die Summe der Einzelenergien der Elektronen ergibt dann (nach Durchführung einer Korrektur für die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen) die Gesamtenergie des Moleküls.

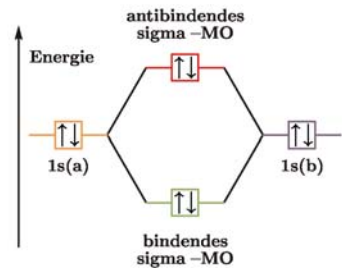
8.2.3.1. Die Molekülorbital-Theorie am Beispiel von H₂

In guter Näherung kann für die Beschreibung der Molekülorbitale im H₂ eine Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) gerechnet werden. Jedes H-Atom besitzt ein 1s-Atomorbital. Die Wellenfunktionen der beiden H-Atome werden wie zuvor bei der VB-Theorie als Ψ_1 und Ψ_2 bezeichnet. Die Wellenfunktionen der 1-s-Atomorbitale weisen ein positives oder negatives Vorzeichen auf. Ebenso wie Materie- oder Lichtwellen können auch Orbitale konstruktiv (phasengleich) oder destruktiv (phasenverschoben) interferieren. Mathematisch lassen sich die möglichen Linearkombinationen der zwei 1s-Orbitale durch Addition oder Subtraktion darstellen. Ψ_{MO} steht hier für die phasengleiche (bindende) und Ψ^*_{MO} für die phasenverschobene Überlagerung.



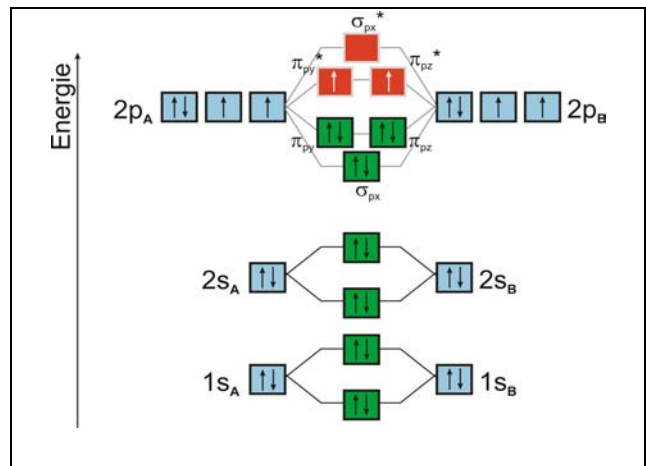
Die beiden resultierenden Orbitale werden der Reihe nach mit Elektronen gefüllt, wobei das bindende energetisch niedriger ist und zuerst gefüllt wird.

Beim Helium gibt es nach der VB-Theorie keine einsamen Elektronen, und nach der MO-Theorie wie beim Wasserstoff zwei Molekülorbitale allerdings sind dann sowohl das bindende als auch das anti-bindende gefüllt. Daher kommt es beim Helium zu keiner Bildung von kovalenten Bindungen zum He₂ (Helium ist ein Edelgas und kommt somit wie alle Edelgase nur atomar vor).



8.2.3.2. Die MO-Theorie bei Li₂, Be₂ und O₂

Die MO-Theorie lässt sich im Prinzip auf alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle anwenden. Das Diagramm rechts zeigt das MO-Schema für den Sauerstoff, in analoger Weise erhält man die MO-Orbitale für Li₂ oder Be₂. Beim Lithium und Beryllium sind allerdings die p-Orbitale noch nicht beteiligt. Daher ist die Verbindung Li₂ stabil, Be₂ jedoch im Gegensatz dazu sehr unbeständig (ähnlich dem He₂).



Für die Erstellung von Molekülorbitalen sind die Valenzorbitale entscheidend.

Nach der MO-Theorie gibt es im O₂ zwei einfach besetzte antibindende π-Orbitale. Sie können die Bindungsenergie der bindenden Orbitale nicht aufheben, sind aber für den

Paramagnetismus

des Sauerstoffes verantwortlich. Flüssiger Sauerstoff wird von einem Magneten angezogen. B₂ ist paramagnetisch, weil sich die Elektronen nach den Hund'schen Regel auf die bindenden π-Orbitale verteilen. NO₂ ist ebenso paramagnetisch weil es ein ungepaartes Elektron besitzt (auch in der Lewis-Schreibweise).

8.2.3.3. Die MO-Theorie für heteronukleare Moleküle

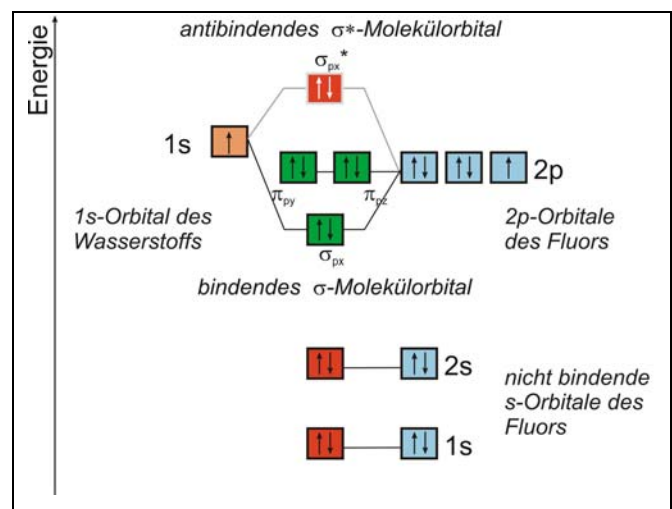
Bei heteronuklearen Molekülen werden zumeist nicht Energie-äquivalente Orbitale zu Molekülorbitalen kombiniert.

Wenn der Abstand der Energieniveaus von den beiden zur Bindung vorgesehenen Orbitalen sehr groß ist, dann kommt es zu keiner Wechselwirkung.

Falls der Abstand aber nicht zu groß ist und eine Wechselwirkung aufgrund der Symmetrie möglich ist, können Molekülorbitale gebildet werden.

Im Beispiel des HF wäre eine Kombination von 1s Orbital des Wasserstoffes mit dem 2s des Fluors aufgrund der Symmetrie zwar erlaubt, ist aber wegen der hohen Niveauunterschiede nicht möglich.

Verbindungen die über die gleiche Anzahl von Elektronen verfügen (z.B. NH₄⁺, CH₄ oder BH₄⁻) nennt man **isoelektronisch**, sie weisen deshalb eine ähnliche Geometrie auf. Diese



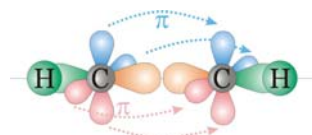
Effekte lassen sich nicht auf die Valenzelektronen alleine zurückführen (z.B. SiO_2 und CO_2 haben unterschiedliche Molekülstruktur).

8.2.4. Hybridorbitale

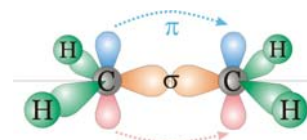
Angesichts der geometrischen Eigenschaften verschiedener Kohlenstoffverbindungen wurde eine Modellvorstellung zur Bildung von Hybridorbitalen entwickelt, die sich durch Kombinationen von Atomorbitalen ergeben. Beim Kohlenstoff können auf diese Weise aus dem s und den 3 p-Orbitalen der 2. Schale verschiedene Kombinationen entstehen, je nachdem, viele p-Orbitale einbezogen werden.

Sie werden als sp , sp^2 oder sp^3 -hybridisierte Orbitale bezeichnet und geben die geometrische Situation bei verschiedenen Bindungskonstellationen recht gut wieder.

Ethin ist ein lineares Molekül. Entlang der Molekülachse sind bei beiden Kohlenstoffatomen zwei sp -Orbitale ausgerichtet, die σ -Bindungen zum Wasserstoff bzw. Kohlenstoff eingehen. Die verbleibenden 4 p-Orbitale tragen zu 2 π -Bindungen parallel zur σ -Bindung bei.



Ethen ist planar, es liegt eine sp^2 -Hybridisierung vor, die drei Hybridorbitale sind in einer gemeinsamen Ebene ausgerichtet. Im tetraedrischen Methan ist der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert.

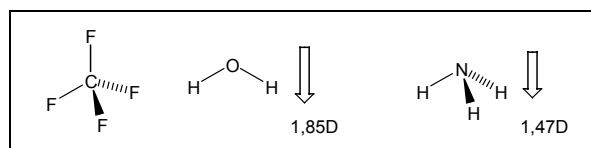


8.2.5. Polare Verbindungen / Dipolmoment:

In einem homonuklearen Molekül ist die Elektronenverteilung symmetrisch, weshalb die Bindung unpolar ist. Z.B. H_2 , N_2 , O_2 , F_2 . Zwischen Elementen mit unterschiedlicher Elektronegativität sind die entstehenden kovalenten Bindungen polar, wobei das Element mit der größeren Elektronegativität das bindende Elektronenpaar mehr zu sich zieht. Dadurch kommt es zu einer Ladungsverschiebung (Polarisation) entlang der Bindungsachse. Die Ladungsverschiebung wird durch einen Anteil δ einer Elementarladung beschrieben (Partiellladung δ^+ oder δ^-).

In einem Molekül mit zwei polarisierten Bindungen wirkt nach außen das resultierende **Dipolmoment (μ)**, das man sich als Summe einer Vektoraddition vorstellen kann.

Das Gesamtdipolmoment mehratomiger Verbindungen ist somit abhängig von der Größe und der relativen Ausrichtung aller Dipolmomente. Einsame Elektronenpaare tragen ebenfalls zum Gesamtdipolmoment bei. Die SI-Einheit für μ ist Coulomb-Meter (Cm) wird aber meist in Debye angegeben. Experimentell können Dipolmomente durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt werden.



8.2.6. Wechselwirkungen zwischen Molekülen

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sind schwache Wechselwirkungskräfte zwischen Molekülen und Atomen. Es gibt verschiedene Formen dieser Wechselwirkung, die Wasserstoffbrückenbindung und die Van-der-Waals-Kräfte. Beide spielen vor allem in Flüssigkeiten und Festkörpern eine Rolle. In der Gasphase sind die Teilchenabstände um ein Vielfaches größer, weshalb die Wirkung molekularer Wechselwirkungen geringer ist.

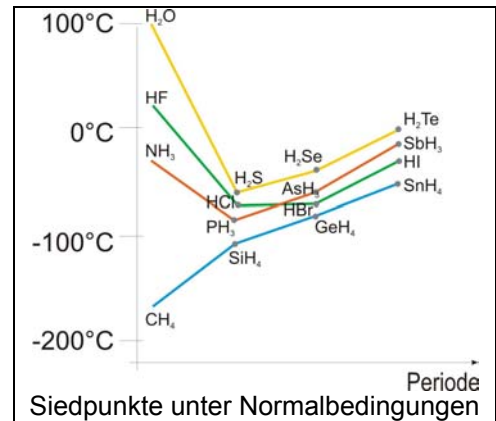
Die Stärke dieser Wechselwirkungen ist auch von physikalischen Bedingungen wie Druck und Temperatur abhängig.

Viele charakteristische Eigenschaften von Molekülen wie Schmelz- und Siedepunkt, die Ausbildung regelmäßiger Gitterstrukturen im festen Aggregatzustand oder das Reaktionsverhalten sind von Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräften abhängig.

8.2.6.1. Van der Waals Wechselwirkungen:

Dipolmoleküle ziehen sich gegenseitig an. Sie sind deutlich aneinander ausgerichtet. Je größer das Dipolmoment, desto größer sind die Anziehungskräfte. Diese Wechselwirkungen führen z.B. dazu, dass Wasser einen wesentlich höheren Siedepunkt als Schwefelwasserstoff hat. Das Wassermolekül besitzt wegen seiner gewinkelten Struktur ein recht hohes Dipolmoment.

Wechselwirkungskräfte zwischen Dipolmolekülen oder Molekülen in denen ein Dipolmoment induziert werden kann sind nach dem niederländischen Physiklehrer und Physiker Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet. Diese Kräfte wirken im Vergleich zu einer kovalenten Bindung nur sehr schwach (maximal 6kcal/mol) und nehmen mit der Entfernung zur 6. Potenz ab.



Es werden drei Typen der Van der Waalschen Wechselwirkung unterschieden:

- ❖ Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen (Dipol-Dipol-Kräfte), Dipolmoleküle, die aufgrund polarer Elektronenpaarbindungen ständig unterschiedliche Ladungsschwerpunkte besitzen, werden permanente Dipolmoleküle bezeichnet.
- ❖ Debye-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül (Dipol-induzierter Dipol-Kräfte)
- ❖ London'sche **Dispersionswechselwirkung** (London-Kräfte) zwischen zwei polarisierbaren Molekülen (induzierter Dipol-induzierter Dipol-Kräfte).

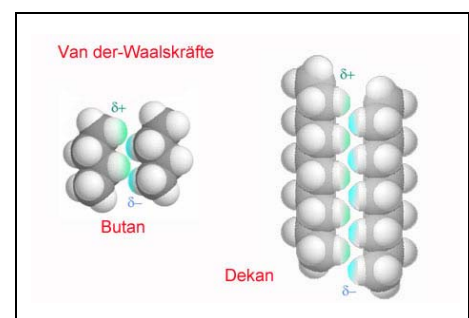
Die Van der Waals'sche Anziehung geht auf eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen **permanenten Dipolen** oder **induzierten Dipolen** zurück und sind in ihrer Wirkung deutlich schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen (8.2.5.3.)

Die Keesom Dipol-Dipol-Kräfte sind die Stärksten Van-der-Waals Kräfte.

Debye Wechselwirkungen und London'sche Dispersionskräfte sind deutlich schwächer.

Die London'sche Wechselwirkung tritt zwischen unpolaren Molekülen und selbst zwischen den Atomen der Edelgase auf, wenn die Stoffe im festen bzw. flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Die Wechselwirkung kommt durch eine kurzfristige Ladungsverschiebung in der Elektronenhülle zustande und ist umso größer, je größer das Molekül und je polarisierbarer die Elektronenhüllen der Atome sind. Für einen Augenblick entstehen schwache Dipole, die in benachbarten Teilchen ebenfalls eine Polarisierung bewirken. Es kommt zur einer elektrostatischen Anziehung zwischen spontanen und induzierten Dipolen.

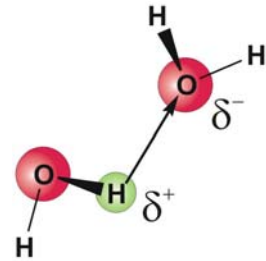
Langgestreckte Moleküle und Moleküle mit großer Elektronenhülle ($I_2 > F_2$) zeigen stärkere Induzierbarkeit.



8.2.6.3. Wasserstoffbrückenbindung

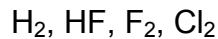
Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich, wenn ein Wasserstoffatom einer polaren Verbindung mit einem anderen elektronegativen Atom, das über ein freies Elektronenpaar verfügt, eine Brücke bildet. Eine Wasserstoffbrücke besitzt im Prinzip zwei Grenzstrukturen: je nachdem welchem Partner das Proton zugeordnet wird.

Wasserstoffbrückenbindungen gibt es zwischen Wasserstoffatomen mit elektrisch positiver Partialladung auf der einen und Fluor-, Sauerstoff-, Stickstoff- bzw. Schwefelatomen als Atome stark elektronegativer Elemente auf der anderen Seite. Die Bildung von Wasserstoffbrücken ist in großen Molekülen auch intramolekular möglich. Wasserstoffbrücken haben in der Molekularbiologie eine große Bedeutung und sind an fast allen enzymatischen Reaktionen beteiligt.



8.2.7. Mehrfachbindungen (siehe auch 8.2.4.)

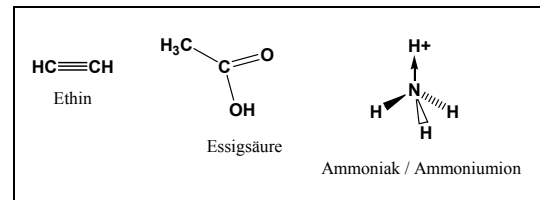
Einfachbindung: 1 gemeinsames Elektronenpaar:



Doppelbindung: 2 bindende Elektronenpaare:



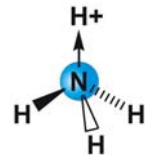
Dreifachbindung: 3 bindende Elektronenpaare:



Bei der Ausbildung von mehrfach-Bindungen wird die Molekülgeometrie aufgrund der unterschiedlichen Hybridisierung wesentlich verändert.

8.2.8. Koordinative Bindung

Bei der Ausbildung einer koordinativen Bindungen wird ein freies Elektronenpaar zu einem bindenden Elektronenpaar „umfunktioniert“.



8.2.9. Zur Geometrie von Molekülen

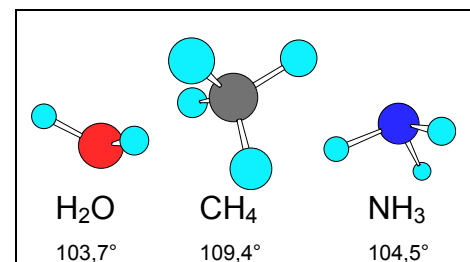
Im Rahmen der **VSEPR-Theorie** (valence-shell electronpair repulsion theory) können unter der Annahme der Abstoßung von Orbitalwolken Molekülgeometrien gerechnet werden. Es geht in Ansätzen auf Vorschläge der britischen Chemiker Nevil Vincent Sidgwick (1874-1952) und Herbert M. Powell von 1940 zurück.

Das Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell dient der Beschreibung der räumlichen Gestalt einfacher Moleküle und Ionen.

Als Aufenthaltsräume für die Elektronen werden kugelförmige Ladungswolken angenommen, die maximal mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden können. Um die räumliche Gestalt eines Moleküls beschreiben zu können, ist es ausreichend, nur die Ladungswolken der Valenzelektronen zu berücksichtigen.

Zu diesen Valenzelektronen zählen auch freie Elektronenpaare

Negativ geladene bindende und freie Elektronenpaare stoßen sich ab und werden daher so weit wie möglich voneinander entfernt und mit größtmöglicher Raumverteilung um das Zentralatom angeordnet.



Die Art der Anordnung der Ladungswolken ergibt sich direkt aus der Anzahl der Ladungswolken. Zwei Ladungswolken ordnen sich in gegenüberliegenden Räumen an. Sie bilden mit dem Atomkern des zentralen Atoms einen Winkel von 180°. Drei Ladungswolken richten sich nach den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks aus. Der Winkel am Atomkern des zentralen Atoms zwischen zwei Ladungswolken beträgt 120°. Vier Ladungswolken zeigen in die Eckpunkte eines Tetraeders. Die Winkel am Atomkern des zentralen Atoms betragen hierbei 109,5°. Fünf Ladungswolken ordnen sich nach den Eckpunkten einer trigonalen Bipyramide an. Die Winkel am Atomkern des zentralen Atoms

betragen hier 120° bzw. 90° . Sechs Ladungswolken zeigen in die Eckpunkte eines Oktaeders mit Winkeln von 90° am Atomkern des zentralen Atoms.

Beim Bortrifluoridmolekül BF_3 werden sechs Valenzelektronen (drei Elektronenpaare) einbezogen, beim Methanmolekül CH_4 ebenso wie beim Ammoniakmolekül NH_3 acht.

Die Ladungswolken im Bortrifluoridmolekül sind daher mit den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks ausgerichtet, jene des Methans oder des Ammoniaks nach den Eckpunkten eines Tetraeders.

In leichter Abweichung vom Tetraeder findet man bei Ammoniak einen Bindungswinkel von 107° . Das Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell erklärt diese Abweichung durch den größeren Raumbedarf der Ladungswolke des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom (jenes, das nicht an einer kovalenten Bindung beteiligt ist). Auf dieses Orbital wirkt nur die Anziehungskraft des Stickstoffkerns, es befindet sich deshalb näher am Stickstoffatom und hat einen größeren Raumbedarf als die Ladungswolken zwischen dem Stickstoff- und den Wasserstoffatomen. In Folge verkleinert sich der Bindungswinkel am Stickstoffatom.

Wenn in einem Molekül **Doppel-** oder auch **Dreifachbindungen** vorkommen, wird in der VSEPR-Theorie vereinfacht angenommen, dass die Elektronen einer solchen Bindung eine gemeinsame Ladungswolke haben. Es werden somit Ladungswolken betrachtet, die doppelt bzw. dreifach mit Elektronenpaaren besetzt sind. Bei der Ermittlung der räumlichen Anordnung der Ladungswolken zählt eine doppelt bzw. dreifach besetzte Ladungswolke zwar nur einfach, ihr Raumbedarf ist wegen der größeren Elektronendichte aber größer.

Empirisch konnte eine Reihenfolge für den Raumbedarf festgestellt werden:

freies Elektronenpaar > Dreifachbindung > Doppelbindung > Einfachbindung

Im Ethenmolekül müssen an jedem Kohlenstoffatom drei Ladungswolken berücksichtigt werden: zwei Ladungswolken für die Einfachbindungen zu den Wasserstoffatomen und eine doppelt besetzte Ladungswolke für die Doppelbindung zum jeweils anderen Kohlenstoffatom. Zunächst ergibt sich daraus eine Ausrichtung der Ladungswolken nach den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks mit einem Bindungswinkel von 120° . Wegen des höheren Raumbedarfs der Ladungswolke für die Doppelbindung verkleinert sich der Bindungswinkel zwischen den Wasserstoffatomen am Kohlenstoffatom auf $116,8^\circ$. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungswinkel betragen dann $121,6^\circ$.

Mithilfe des Elektronenpaar-Abstoßungs-Modells lassen sich präzisere Aussagen über die räumliche Gestalt von Molekülen und auch von einfachen Ionen treffen, als dies z. B. durch die Beschreibung der Elektronenpaarbindung mithilfe des Orbitalmodells möglich wäre. Für das Verständnis chemischer Reaktionen sind in den meisten Fällen Kenntnisse über die räumliche Gestalt der Moleküle bzw. Ionen der an der chemischen Reaktion beteiligten Stoffe erforderlich.

8.2.10. chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen geschehen immer dann, wenn die Valenzelektronen von Atomen in ihrer Konfiguration verändert werden.

Die Änderung der Elektronenkonfiguration führt entweder zum vollständigen Austausch von Elektronen oder zu einer Neuordnung der beteiligten Atomorbitale zu Molekülorbitalen, welche die kovalente Bindung aufbauen. Eine kovalente Bindung hält die beteiligten Atome im Molekülverband zusammen.

Änderungen der Elektronenkonfiguration geschehen bevorzugt dann, wenn so ein Vorgang zum Erreichen eines niedrigeren Energieniveaus führt. Solche Reaktionen bezeichnet man als **exotherm** oder exergon.

Es können aber auch Reaktionen „erzwungen“ werden, die zu einem Zustand auf höherem Energieniveau führen, wenn der dazu notwendige Energieeinsatz auf geeignete Weise erfolgt. Diese Energie kann durch Strahlung, Wärme oder auch über eine andere chemische Reaktion zugeführt werden. Solche Reaktionen verlaufen im Allgemeinen **endotherm**.

Weil es bei chemischen Reaktionen nicht nur um die Elektronenkonfigurationen an den beteiligten Atomen sondern auch um die Molekülkonstellationen geht, gelten die Gesetze der Thermodynamik und damit spielt auch die Entropie eine wichtige Rolle.

Die Energieverhältnisse bei chemischen Reaktionen werden daher am besten durch die **Gibbs-Energie** beschrieben:

$$\Delta G = -S \cdot \Delta T + V \cdot \Delta p + \sum_i \mu_i \Delta n_i$$

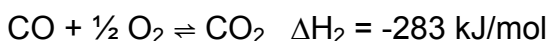
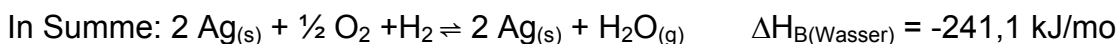
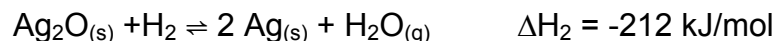
S(Entropie), T(Temperatur), V(Volumen), p(Druck)
 μ (chemisches Potential), n(Molzahl),

Führt man die Umsetzungen in offenen Gefäßen durch (bei konstantem Druck), so nennt man die Energie der Ausgangs- und Endstoffe Enthalpie (H). Einheit kJ/mol

Die Änderung der Enthalpie bei chemischen Umsetzungen wird als Reaktionsenthalpie bezeichnet.

$$\Delta H_R = \sum H_{\text{End}} - \sum H_{\text{Aus}}$$

Nach dem **Satz von Hess** ist die bei einer chemischen Reaktion abgegebene oder aufgenommene Reaktionsenthalpie unabhängig vom Weg der Umsetzung und der Anzahl der dabei durchlaufenen Zwischenstufen.

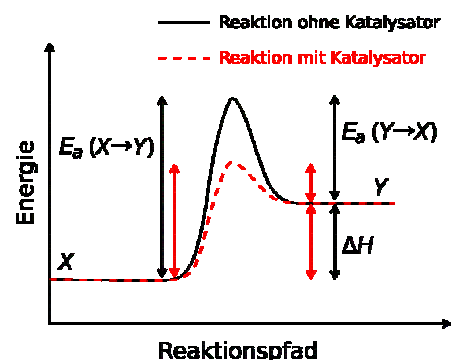


Subtrahiert:



Damit eine chemische Reaktion ablaufen kann muss Aktivierungsenergie zugeführt werden, egal ob bei der Reaktion danach Energie frei wird, oder eingesetzt werden muss.

Wie im Bild rechts gezeigt senkt der Einsatz eines **Katalysators** die notwendige Aktivierungsenergie ab. Katalysatoren sind in der Regel oberflächenaktive Substanzen, die selbst an der Reaktion nicht beteiligt sind und daher auch nur in geringen Mengen notwendig sind.



8.2.10.1. Oxidation und Reduktion / Oxidationszahl

Als Oxidation kann man im ursprünglichen Sinn die Bildung eines Oxids, also z.B. die Reaktion eines elementaren Metalls mit Sauerstoff verstehen.

Heute versteht man unter Oxidation eine formale Abgabe von Elektronen und unter Reduktion die Aufnahme von Elektronen in die Valenzschale.

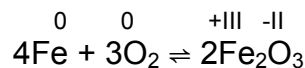
Da in chemischen Reaktionen die Abgabe von Elektronen einen Partner erfordert, der diese Elektronen auch aufnimmt, sind Oxidationsvorgänge und Reduktionen immer miteinander gekoppelt. Man spricht daher von Redoxvorgängen oder **Redoxreaktionen**.

Um die Elektronenverhältnisse zu verdeutlichen, ordnet man den Atomen in den beteiligten Reagenzien Oxidationszahlen zu, wobei folgende Regeln gelten:

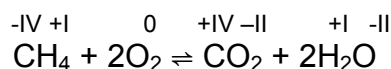
- ❖ Welche Ladung hätte das Element, wenn nur Ionen vorliegen würden ?
- ❖ Atome im elementaren Zustand haben immer die Oxidationszahl 0 (I_2 , O_2 , P_4 , S_8).
- ❖ Bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung (Cu^{2+} / +II).
- ❖ bei (neutralen) Verbindungen ist die Summe der Oxidationszahlen = 0.
- ❖ Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines mehratomigen Ions ist gleich der Gesamtladung dieses Ions (Komplexion).
- ❖ Kovalente Verbindungen werden formal in Ionen aufgeteilt. Dabei wird angenommen, dass die an einer Bindung beteiligten Elektronen vom elektronegativeren Atom vollständig übernommen werden.
- ❖ Die meisten Elemente können in mehreren Oxidationsstufen auftreten.
- ❖ H = +I, O = -II, F = -I

Bei einer Ionenbindung entspricht die Oxidationszahl der Ionenwertigkeit

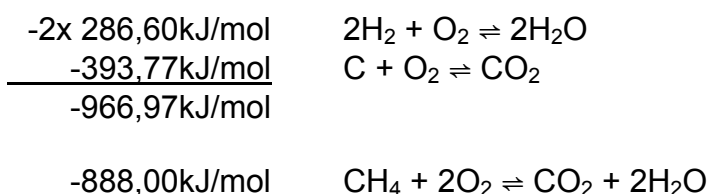
Bei der Bildung von Salzen entsprechen die Oxidationszahlen der Elemente dann auch den Ladungszahlen der jeweiligen Ionen, falls es keine Komplexionen sind.



Bei der Bildung von kovalenten Bindungen betrachtet man den Reaktionsverlauf so als ob sich Ionen bilden würden und ordnet die übertragenen Elektronen dem elektronegativeren Element zu. Diese Annahme ist zwar grob vereinfachend, aber bei der Klärung von Reaktionsabläufen oft hilfreich.



Die Oxidationszahl des Wasserstoffes ändert sich zwar nicht, weil Kohlenstoff elektronegativer ist, aber diese Darstellung gibt die Energieverhältnisse nur unzureichend wieder. Vergleicht man nämlich die Reaktionswärme der Verbrennung von Methan mit den Reaktionswärmern die bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenstoff frei werden so ergibt sich eine Differenz, die der Bildungsenthalpie von Methan entspricht. Einfach formuliert könnte man sagen, dass im Methan etwas weniger Energie „steckt“ als in den Elementen aus denen es aufgebaut ist (Bei der Verbindungsbildung wurde genau diese Energiemenge frei!)

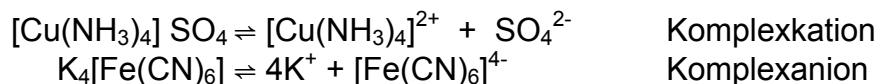
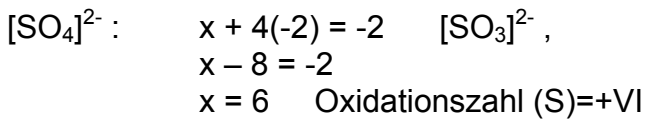


8.2.10.2. Oxidationszahlen für Moleküle und Komplexe

Bei einem Komplex handelt es sich um Molekül, das als Kombination aus Ionen- und Atombindungen aufgebaut ist. Die Summe der Oxidationszahlen gibt die Nettoladung eines Komplexions, die **Koordinationszahl** entspricht der Anzahl der Liganden um ein Zentralatom. Ein Komplexion wird in eckiger Klammer geschrieben: $[\text{SO}_3]^{2-}$ / $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Sie sind besonders stabil wenn die Koordinationszahl 3, 4 oder 6 beträgt.

Zentralatome z.B. S, N, P / Fe, Cu, Ni, Co

Liganden z.B. O, H, CN^- , OH^- , H_2O , NH_3



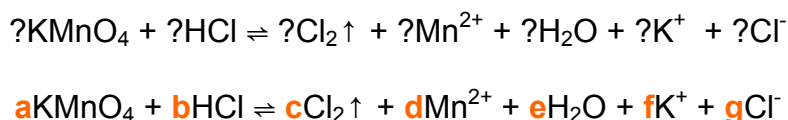
Kupfer(I)-oxid = Cu_2O , Kupfer(II)-oxid = CuO

8.2.10.3. Reaktionsgleichungen (siehe auch 7.2.2.5.)

Für das Schreiben von Reaktionsgleichungen können folgende Regeln beachtet werden:

- ❖ Die Summe der Atome muss links und rechts gleich groß sein
- ❖ Einzelne Reaktionsschritte können als Teilgleichungen aufgeschrieben werden, dabei muss die auch Anzahl der umgesetzten Elektronen links und rechts gleich sein.
- ❖ Teilgleichungen können miteinander kombiniert werden indem eine Teilgleichung durch Multiplikation erweitert wird und die Anzahl der zwischen Oxidations- und Reduktionsmittel ausgetauschten Elektronen gleich groß wird.

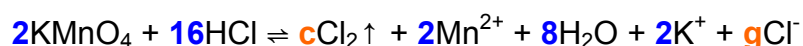
Bei komplizierten Reaktionsgleichungen können die stöchiometrischen Faktoren mit Hilfe von Gleichungssystemen herausgefunden werden:



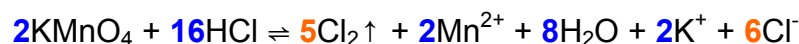
Das Gleichungssystem kann folgendermaßen aufgestellt werden:

$$a=d=f, 4a=e, b=2e, b=2c+g, 2d+f=g$$

Bei der Annahme $a=2 \Rightarrow$ ergibt sich auch d und f gleich 2, $e=8$ und $b=16$



Die Oxidationszahl des Mangans im Permanganat ist +VII und nach der Reaktion +II es müssen daher 10 Elektronen von den Chloridionen auf das Mangan übertragen worden sein. c ist daher 5 und damit muss g 6 sein.



8.2.10.4. Wertigkeit

Die Wertigkeit oder Valenz eines Atoms oder einer Gruppe von Atomen innerhalb einer chemischen Verbindung wurde 1852 vom englischen Chemiker Edward Frankland eingeführt und gab ursprünglich an, wie viele Atome Wasserstoff ein Atom oder eine Gruppe an sich binden kann. Heute spricht man je nach dem Zusammenhang von der **stöchiometrischen Wertigkeit**, der **Ionenwertigkeit**, der **Bindigkeit** (kovalente Bindung) oder der **koordinativen Wertigkeit** (Koordinationszahl).

Ergänzt man die stöchiometrische Wertigkeit je nach Polarität einer Bindung um ein positives oder negatives Vorzeichen, erhält man die elektrochemische Wertigkeit oder Oxidationszahl eines Atoms innerhalb einer Verbindung. Die Wertigkeit eines Elements ergibt sich aus seiner Elektronenkonfiguration, daher besitzen Elemente derselben Hauptgruppe dieselbe Wertigkeit. Bei den meist metallischen Nebengruppenelementen besitzen Elemente einer Gruppe zumindest ähnliche Wertigkeiten.

H -1, +1																		He 0	
Li +1	Be +2											B +3	C -4 bis. ... +4	N -3 +2,3,4,5	O -2 1, 2	F -1	Ne 0		
Na +1	Mg +2											Al +3	Si -4 +4	P -3 3,+5	S -2 2,4,+6	Cl -1	Ar 0		
K +1	Ca +2	Sc +3	Ti 3,+4	V 2,+3,4,+5	Cr 2,3,+6	Mn -1, +2,3,4,6,7	Fe +2,+3,6	Co -1 2,3	Ni 2,3	Cu +1,+2	Zn +2	Ga +3	Ge +4	As -3 +3,5	Se -2 +4,6	Br -1	Kr 0		
Rb +1	Sr +2	Y +3	Zr +4	Nb 3, +5	Mo 2,3,4,5,+6	Tc +7	Ru -2 2,+3,+4,6,8	Rh +1,2,+3,4	Pd +2,4	Ag +1,+2	Cd +2	In +3	Sn +2,+4	Sb -3 +3,5	Te -2 +4,6	I -1	Xe 0		
Cs +1	Ba +2	La +3	Hf +4	Ta +5	W 2,3,4,5,+6	Re +2,4,6,+7	Os -2 2,+3,+4,6,8	Ir -1 1,2,3,4,6	Pt +2,+4	Au 1,+3	Hg 1,+2	Tl +1,3	Pb +2,+4	Bi +3,5	Po -2 +4,6	At -1	Rn 0		
Fr +1	Ra +2	Ac +3																	
			Ce +3,4	Pr +3,4	Nd +3,4	Pm +3	Sm 2,+3	Eu 2,+3	Gd +3	Tb +3,4	Dy +3	Ho +3	Er +3	Tm 2,+3	Yb 2,+3	Lu +3			
			Th +1,3	Pa 4,+5	U 3,4,5,+6														

stöchiometrische Wertigkeit

Ionenwertigkeit

= Ladung (Anzahl der abgegebenen oder aufgenommen Elektronen)

Ca²⁺ = +2, / Al³⁺ = +3, / O²⁻ / S²⁻ = -2

Bindigkeit (kovalente Bindung)

koordinativen Wertigkeit (Koordinationszahl). Anzahl der Atome um ein Zentralatom

8.3. Metallbindung

Die Metalle sind im Periodensystem mit 76% aller Elemente am häufigsten vertreten. Egal welcher Gruppe oder Periode sie angehören haben sie folgende Eigenschaften gemeinsam:

- ❖ glänzend
- ❖ gute Leitfähigkeit für Strom und Wärme
- ❖ verformbar
- ❖ geringe Elektronegativität (im PSE links).
- ❖ hohe Schmelz- und Siedepunkte (Wolfram über 3000°C. Ausnahmen: Hg, Ga, Sn, Pb, K, Rb, Cs)

Charakteristisch für Metallatome ist ihre Eigenschaft, relativ leicht ihre Valenzelektronen abzugeben. So erreichen die Atome der Alkalimetalle durch die Abgabe eines Elektrons und die Atome der Erdalkalimetalle durch die Abgabe von zwei Elektronen eine Edelgaskonfiguration (siehe Oktettregel).

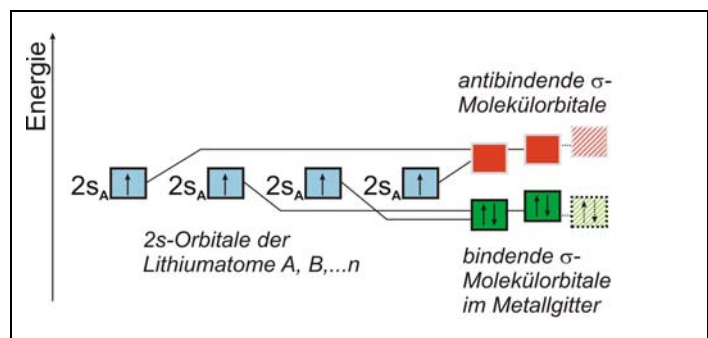
Die Erklärung metallischer Eigenschaften gelingt mit dem **Bändermodell** recht gut, dabei wird angenommen, dass die Atome in einem **Metallgitter** regelmäßig angeordnet sind und als elektrisch positiv geladene Atomrümpfe vorliegen. Die Valenzelektronen gehen mit Orbitalen jeweils benachbarter Atome keine singuläre kovalente Bindung ein, sondern bilden mit ihnen sogenannte **Mehr-Zentren-Orbitale**, die sich über das gesamte Metallgitter erstrecken. Alkali-elemente besitzen z.B. 8 nächste Nachbarn (KZ=8), haben aber nur ein Valenzelektron, das für eine Bindungsbildung zu genau einem anderen Atom zur Verfügung steht.

Im Metallgitter werden die Atomorbitale der Valenzschale zu Molekülorbitalen kombiniert wobei sich **Energiebänder** ergeben wenn mehrere Molekülorbitale energetisch eng beieinander liegen. Die Bildung der Energiebänder kompensiert die elektrostatische Abstoßung der Atomrümpfe und stabilisiert das Metallgitter.

Für die Alkalimetalle lässt sich z.B. für Lithium dieses Modell leicht nachvollziehen:

Die einfach besetzten 2s-Atomorbitale von n Lithiumatomen werden zu n Molekülorbitalen kombiniert, von denen die niedrigsten vollständig besetzt sind.

Die von den Metallatomen abgegebenen Valenzelektronen bewegen sich im gesamten Metallgitter frei zwischen den Atomrümpfen, weil nicht alle Molekülorbitale besetzt sind und innerhalb eines Energiebandes nahezu keine Unterschiede in den Energieniveaus bestehen.



Als Energieband versteht man eine Gruppe von Molekülorbitalen, deren Energieunterschied so gering ist, dass sich dieses System wie ein Kontinuum verhält und die Orbitalwechsel scheinbar nicht mehr gequantelt sind. Als **Fermi-Niveau** wird das höchste am absoluten Nullpunkt besetzte Molekülorbital bezeichnet.

Die Gruppierung der Molekülorbitale wird bei schwereren Elementen rasch komplizierter, vor allem wenn neben den s-Orbitalen auch p- und d-Orbitale eingebunden werden müssen. Es entstehen dann mehrere Bänder, die bei den Metallen teilweise überlappen und die elektrische Leitfähigkeit ermöglichen, weil das Fermi-Niveau neben anderen, energetisch äquivalenten, unbesetzten Molekülorbitalen liegt.

Die Leitfähigkeit in Metallen sinkt mit steigender Temperatur weil die Schwingungen der Atome Elektronenbeweglichkeit in den Energiebändern stören.

Wenn der Niveauunterschied der Energiebänder, die aus den s- bzw. den p-Orbitalen gebildet werden, zu groß wird, verschwindet auch die Leitfähigkeit. Diese Bänder werden dann als Valenz- und Leitungsband bezeichnet. Das Fermi-Niveau liegt in diesen Fällen unterhalb des Leitungsbandes und entspricht dem obersten Niveau des Valenzbandes. In so einer Situation wird Anregungsenergie benötigt, um Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband zu bekommen.

Bei **Halbleiter**-Elementen wie Silicium oder Germanium ist die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband so gering, dass sie bereits durch Erhöhen der Temperatur oder ein kleines elektrisches Potential überwunden werden kann

8.4. Ionenbindung (Salze)

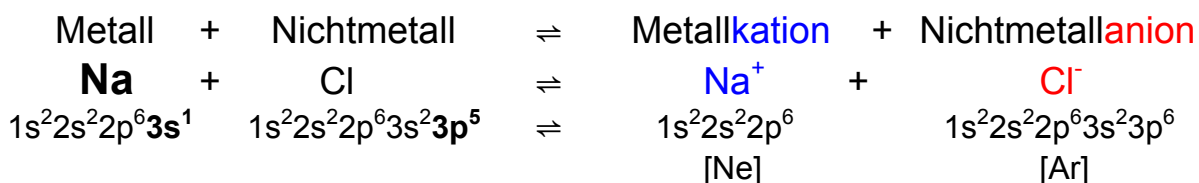
Praktisch zeitgleich mit Gilbert N. Lewis's Deutung der Elektronenpaarbindung beschreibt Walther Kossa (1888 - 1956) die Ionenbindung.

Gemeinsam ist beiden Ansätzen die Erkenntnis, dass die an einer chemischen Bindung beteiligten Atome bestrebt sind, eine Edelgaskonfiguration zu erreichen (oder einen d^{10} Zustand).

Ionenbindungen treten zwischen Elementen mit stark unterschiedlicher Elektronegativität auf (Metalle mit Nichtmetallen). Das elektronegravere Element (Nicht-Metall) nimmt dabei Elektronen vom Metall auf.

Durch Elektronenabgabe entstehen positiv geladene Kationen, durch Elektronenaufnahme negativ geladene Anionen.

Die Ionenbindung beruht auf den elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den Anionen und Kationen.



Beide Ionen besitzen dann Edelgaskonfiguration → sehr stabil

8.4.1. Aufbau von Ionenverbindungen (Ionenkristallen)

Kationen und Anionen ziehen sich aufgrund der entgegengesetzten Ladungen an, während sich Kationen und Anionen jeweils untereinander abstoßen. Diese Anziehungs- und Abstoßungskräfte wirken in alle Richtungen des Raums. Ionenverbindungen bestehen daher nicht aus isolierten Ionenpaaren sondern aus einem Ionenkristall indem eine regelmäßige Anordnung gefunden ist, die ein Minimum an Energie entspricht.

In so einem **Ionengitter** besetzen Kationen und Anionen die Gitterplätze abwechselnd. Im Natriumchloridkristall ist jedes Natriumion von sechs Chloridionen und jedes Chlorid-Ion von sechs Natrium-Ionen umgeben. Die Anzahl benachbarter Ionen, die Koordinationszahl, ist für Natrium- und für Chlorid-Ionen jeweils sechs.

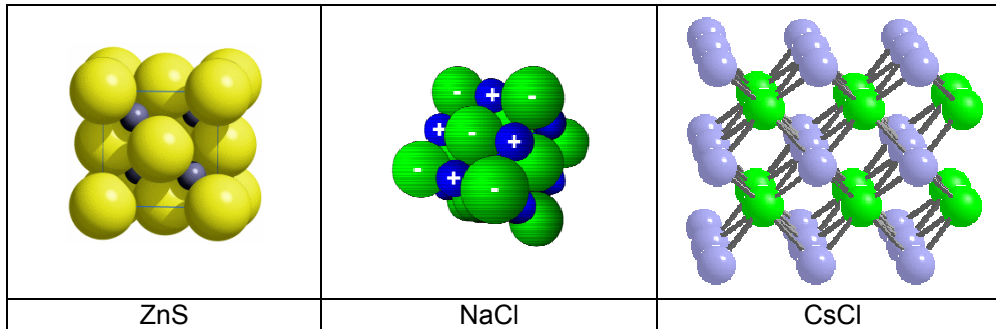
Der Gleichgewichtsabstand ($E_{\text{pot}} = \text{min.}$) = **Gitterabstand**

Salz	$r(\text{Kat})+r(\text{Anion})$	Ionenladung	Schmelzpunkt
NaF	231 pm	+,-	992°C
NaI	311 pm	+,-	662°C
MgO	210 pm	2+,2-	2800°C

Die Anordnung der Anionen und Kationen im Gitter hängt von den jeweiligen Ionenradien ab. Typisch für bestimmte Koordinationszahlen sind die Verhältnisse der Ionenradien:

$R_{\text{Kation}}/R_{\text{Anion}}$	Beispiel	Koordinationszahl	Schmelzpunkt
0,22-0,41	ZnS	4	Tetraeder
0,41-0,73	NaCl	6	Oktaeder
0,73-1,00	CsCl	8	Würfel

Zinkblende-Typ (ZnS), kleines Zn^{2+} großes S^{2-} KZ = 4
 Natriumchlorid-Typ (NaCl) mittleres Na^+ KZ = 6
 Cäsiumchlorid-Typ (CsCl) großes Cs^+ KZ = 8



Um Ionen aus dem Gitter zu befreien ist Energie nötig → die **Gitterenergie**
 Je größer diese Gitterenergie ist, desto stabiler ist das Ionengitter.

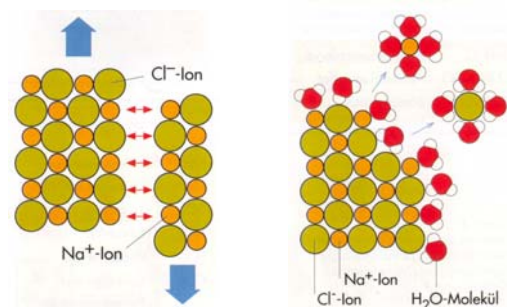
Feststoffe mit Ionengitter werden als Salze bezeichnet. Ionenkristalle haben in der Regel folgende Eigenschaften:

- ❖ spröde und hart
- ❖ Hohe Schmelz- und Siedepunkte
- ❖ Geringe Flüchtigkeit (niedrige Dampfdrücke)
- ❖ Im festen Zustand Nichtleiter
- ❖ Schmelzen und wässrige Lösungen (Elektrolyte) leiten den Strom
- ❖ Im Gaszustand → Moleküle bzw. Atome

Salze sind meist gut wasserlöslich. Es bildet sich um die Ionen eine **Hydrathülle**.

Die Gitterenergie muss aufgebracht werden, die **Hydratisierungsenergie** wird frei. Je nachdem, welcher Anteil größer ist erfolgt das Auflösen exo- oder endotherm.

Beim Lösen von NaOH in Wasser wird beim Bilden der Hydrathülle viel Wärme frei, bei Lösen von NaCl jedoch dem System Wärme entzogen.



In den Ionengittern mancher Salze können Wassermoleküle eingebaut werden, man bezeichnet dies als **Kristallwasser**, das stets in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis im Kristallgitter vorkommt ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

8.4.3. Das Atomgitter

In Molekülen ist meist eine begrenzte Anzahl von Atomen miteinander verbunden. Falls jedoch die Anzahl der Atome unbegrenzt ist, spricht man von einem Atomgitter.

8.4.3.1. Grafitgitter

Jeder Kohlenstoff ist mit drei weiteren Atomen verbunden. Damit ergeben sich Schichten aus Sechsecken. Es bleibt pro Kohlenstoffatom ein Elektron übrig. Diese e^- sind delokalisiert (keinem bestimmten Atom zugehörig- ähnlich dem Elektronengas) und bewirken eine elektrische Leitfähigkeit. Schichtgitter können auch P, As, Sb, Bi bilden.

8.4.3.2. Diamantgitter

Jeder Kohlenstoff ist mit 4 weiteren Atomen verbunden. Es ergibt sich eine regelmäßige dreidimensionale Struktur.

z.B. : Si, Ge, α -Sn

8.4.3.3. Quarzgitter

SiO_2 als kleinste Formeleinheit; auch Verbindungen können Atomgitter ausbilden. Das Siliziumatom ist tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben.

